



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 483

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 29 06 79
(21) PV 4516-79

(51) Int. Cl. C 07 F 9/28

(40) Zverejnené 30 05 80
(45) Vydané 01 07 84

(75)

Autor vynálezu ONDREJKOVIČOVÁ IVETA ing.,
VANČOVÁ VLASTA ing.CSc.
ONDREJOVIČ GREGOR doc.ing.CSc.,BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy trifenylyfosfánoxidu

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy trifenylyfosfánoxidu reakciou trifenylyfosfánu s kyslíkom.

Trifenylyfosfán je zlúčeninou pomerne stálou voči oxidácii. V publikácii Handbuch der präparativen Chemie, Stuttgart 1937 je popísaná oxidácia trifenylyfosfánu brómom vo vodnom prostredí. Nevýhodou tejto oxidačnej metódy je silne korozívny účinok brómu na aparaturu, ako aj nedostatočná konverzia reakcie na 50 až 60 %. V J.Amer.Chem.Soc. 84, 3093 / 1962 / je popísaná oxidácia trifenylyfosfánu kyslíkom za katalytického účinku 2,2'-azo-bis/2 - metylpropionitrilu/. Aj tento spôsob oxidácie má nedostatočný stupeň konverzie a použitý katalyzátor je náročný z hľadiska spôsobu výroby. Obdobne je tomu aj pri oxidácii trifenylyfosfánu kyslíkom za prítomnosti tetraetylénamónium-bis/1,2-dikýano-1,2-ditioetylén / Fe/III/, alebo tetraetylénamónium-tris/1,2-dikýano-1,2-ditioetylén / Fe/IV/, ktorá je popísaná v J.Amer.Chem. Soc. 95 4847 / 1973 /.

Uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom prípravy trifenylyfosfánoxidu reakciou trifenylyfosfánu s kyslíkom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že oxidácia prebieha pri teplotách 40 až 70°C, s výhodou pri 50°C za katalytického účinku v acetonitrite rozpustených komplexov železa zvolených zo skupiny zahrňujúcej zlúčením všeobecného vzorca FeX_3 , trifenylyfosfánoxid železnatý komplex všeobecného vzorca $\text{FeX}_3 / \text{OPPh}_3/2$ trifenylyfosfán železitý komplex všeobecného vzorca $\text{FeX}_3 / \text{PPh}_3/2$, kde X je Cl, Br, J, SCN a Ph značí fenyl.

Vyšší účinok spôsobu podľa vynálezu spočíva v použití oveľa dostupnejších a jednoduchšie pripraviteľných katalyzátorov ako doteraz, ako aj v dosahovaní podstatne vyššieho stupňa konverzie. Oxidácia trifenylyfosfánu prebieha optimálne pri teplote 50°C, pričom pri nižších teplotách sa rýchlosť oxidácie znižuje, pričom stupeň konverzie zostáva zachovaný. Pri optimálnej teplote a pri koncentrácii katalyzátora okolo $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ sa dá získať trifenylyfos-

fánoxid za použitia rodanidu železitého ako katalyzátora už po 1,5 hodine, v prípade chloridu železitého po 44 hodinách a v prípade bromidu železitého po 2,5 hodine v 95 %-nej konverzii. Vedľajšie produkty oxidácie pritom neboli zistené. Z toho vyplýva, že selektivita oxidácie trifenylyfosfánu na trifenylyfosfánoxid je stopercentná. V sústavách $\text{FeX}_3\text{-PPh}_3\text{-O}_2\text{-acetonitril}$, kde X je Cl, Br, I, SCN a Ph značí fenyli významy X a Ph platí aj naďalej, vznikajú počas oxidácie okrem trifenylyfosfánoxidu aj komplexné zlúčeniny stechiometrického vzorca $\text{FeX}_3 / \text{OPPh}_3 / 2$, ktoré majú aj samotné katalytický účinok na oxidáciu trifenylyfosfánu. Z toho vyplýva, že sa v prípade takýchto sústav jedná o autokatalytickú oxidáciu trifenylyfosfánu komplexami vzorca $\text{FeX}_3 / \text{OPPh}_3 / 2$.

Výhody spôsobu prípravy trifenylyfosfánoxidu podľa vynálezu sú dokumentované aj nasledovnými príkladmi prevedenia.

Príklad 1

Do temperovanej reakčnej nádoby / teplota je 50°C / vypláchnutej kyslíkom sa vloží 10^{-3} mólov bezvodého FeCl_3 a po jej pripojení k aparátúre na meranie spotreby kyslíka pri konštantnom atmosferickom tlaku sa injekčnou striekačkou nadávkovalo 10 cm^3 $4 \cdot 10^{-1}$ M roztoku trifenylyfosfánu v acetonitrile. Sledovaním závislosti spotreby kyslíka od času sa zistilo, že oxidácia trifenylyfosfánu na trifenylyfosfánoxid kvantitatívne prebehla za 47 hodín, pričom 95 %-ná konverzia sa dosiahla po 37 hodinách. Vzniknutý trifenylyfosfánoxid bol po oddelení z roztoku identifikovaný infračervenými spektrami, elementárnou analýzou a bodom topenia.

Príklad 2

Príklad 1 sa zopakoval s tým rozdielom, že reakčná nádoba obsahovala $8 \cdot 10^{-3}$ mólov trifenylyfosfánu a po jej zapojení k aparátúre sa pridalo 10 ml 0,1 M roztoku Fe/SCN_3 v acetonitrile. Acetonitrilový roztok Fe/SCN_3 sa pripravil z bezvodého FeCl_3 a KSCN, ktoré sa rozpustili v acetonitrile v molárnom pomere 1:3. Vzniknutý, v acetonitrile takmer nerozpustný KCl, sa odfiltraval. Koncentrácia roztoku Fe/SCN_3 sa upravila presne na 0,1 M. Sledovaním závislosti spotreby kyslíka od času sa zistilo, že 95 %-ná konverzia sa dosiahla za 9 hodín.

Príklad 3

Príklad 1 sa zopakoval s tým rozdielom, že do reakčnej nádoby obsahujúcej $5 \cdot 10^{-4}$ mólov $\text{FeCl}_3 / \text{OPPh}_3 / 2$ sa po jej pripojení k aparátúre nadávkovalo 10 cm^3 0,2 M roztoku PPh_3 v acetonitrile. Sledovaním časovej závislosti spotreby kyslíka sa zistilo, že 95 %-ná konverzia trifenylyfosfánu na trifenylyfosfánoxid nastala za 44 hodín, 100 %-ná za 49 hodín.

Príklad 4

Celý pokus sa uskutočnil za tých istých podmienok ako je uvedené v príklade 1 s tým rozdielom, že do reakčnej nádoby obsahujúcej $5 \cdot 10^{-4}$ mólov $\text{FeBr}_2 / \text{OPPh}_3 / 2$ sa po jej pripojení k aparátúre nadávkovalo 10 cm^3 0,2 M roztoku trifenylyfosfánu v acetonitrile. Sledovaním časovej závislosti spotreby kyslíka sa zistilo, že 95 %-ná konverzia trifenylyfosfánu na trifenylyfosfánoxid nastala za 5 hodín, 100 %-ná za 21 hodín.

Príklad 5

Celý pokus sa uskutočnil za tých istých podmienok ako je uvedené v príklade 1 s tým rozdielom, že do reakčnej nádoby obsahujúcej $5 \cdot 10^{-4}$ mólov $\text{Fe/SCN}_3 / \text{OPPh}_3 / 2$ sa po jej pripojení k aparátúre nadávkovalo 10 cm^3 0,2 M roztoku trifenylyfosfánu v acetonitrile. Sledovaním časovej závislosti spotreby kyslíka sa zistilo, že 95 %-ná konverzia trifenylyfosfánu na trifenylyfosfánoxid nastala za 12 hodín.

Spôsob prípravy trifenyľfosfánoxidu reakciou trifenyľfosfánu s kyslíkom vyzna vyznačujúcim tým, že trifenyľfosfán sa oxiduje pri teplotách 40 až 70 °C, s výhodou pri 50 °C za katalytického účinku v acetonitrite rozpustených komplexov železa zvolených zo skupiny zahrňujúcej slúčeninu obecného vzoru FeX_3 , trifenyľfosfánoxid železitý komplex obecného vzorca $\text{FeX}_3 / \text{OPPh}_3/2$ a trifenyľfosfán železitý komplex obecného vzorca $\text{FeX}_3 / \text{PPh}_3/2$ kde X je - Cl, -Br, -J, -SCN a Ph značí fenyl.